

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-48875

(43)公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	3 6 5
5/147	5 0 3		5/147	5 0 3
9/097			9/08	3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 15 頁)

(21)出願番号	特願平8-216947	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成8年(1996)7月31日	(72)発明者	大久保 信之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	富山 晃一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	田村 修 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 どのような環境下においても、かぶり・飛び散りのない高品位な画像を実現し、高い現像性を維持しつつ、定着性、耐オフセット性を高度に満足でき、現像剤担持体へのトナー融着・固着が発生することがない高度に耐久可能な静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも、結着樹脂、低分子量ワックス及び荷電制御剤を含有し、粒度分布が、重量平均粒径を $X \mu\text{m}$ 、粒径 $3.17 \mu\text{m}$ 以下を Y 個数%とする時、 $-5X + 35 \leq Y \leq -2.5X + 180$

$3.5 \leq X \leq 6.5$

を満足し、上記低分子量ワックスが、示差熱分析(DSC)による吸熱ピークを2つ以上有し、最大ピークが次に大きいピークよりも低温側に位置するトナーとする。

2

* C) で測定される吸熱ピークを2つ以上有し、且つ、吸熱量の最も大きいピークがその次に大きいピークよりも低温側にあることを特徴とする静電荷像現象用トナー。

【請求項２】 上記静電荷像現像用トナーは、タップ密度から求めた空隙率が０．４５～０．７０であることを特徴とする請求項１に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 上記静電荷像現像用トナーは、下記
(3) 式

(3) 式

※記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 上記静電荷像現像用トナーは、粒度分布において、重量平均粒径（ D_4 ）を X （ μm ）、個数分布における粒径 $2.52\mu\text{m}$ 以下の個数％を Z （％）とした時、下記式（5）

【請求項5】 上記静電荷像現像用トナーは、粒度分布において、重量平均粒径（ D_4 ）を X （ μm ）、個数分布における粒径 $2.52\mu\text{m}$ 以下の個数％を Z （％）とした時、下記式（5）

0X+82 (5)

★(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)による重量平均分子量(Mw)が3000以下である化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 上記低分子量ワックスが、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=20\sim300$) で表わされる高分子量アルコールを主成分とすることを特徴とする請求項 8 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 上記荷電制御剤が、下記一般式（I）で表わされる金属錯体型モノアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【化 1】

$$\left[\begin{array}{c} \text{N} - \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{X}' \\ \text{N} - \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{X}' \end{array} \right]^{\ominus} \text{A}^{\oplus}$$

r, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
フェニル基, ナフチル基であり、置換
しては、ニトロ基, ハロゲン基, カル
18のアルキル基, アルコキシ基で
CO-, -NH-,
基)である。A[⊕]は水素, ナトリウム
イオン又は脂肪族アンモニウムイオン

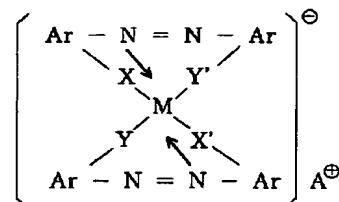
r, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
フェニル基, ナフチル基であり、置換
しては、ニトロ基, ハロゲン基, カル
18のアルキル基, アルコキシ基で
CO-, -NH-,
基)である。A[⊕]は水素, ナトリウム
イオン又は脂肪族アンモニウムイオン

r, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
フェニル基, ナフチル基であり、置換
しては、ニトロ基, ハロゲン基, カル
18のアルキル基, アルコキシ基で
CO-, -NH-,
基)である。A[⊕]は水素, ナトリウム
イオン又は脂肪族アンモニウムイオン

r, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
フェニル基, ナフチル基であり、置換
しては、ニトロ基, ハロゲン基, カル
18のアルキル基, アルコキシ基で
CO-, -NH-,
基)である。A[⊕]は水素, ナトリウム
イオン又は脂肪族アンモニウムイオン

r, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
フェニル基, ナフチル基であり、置換
しては、ニトロ基, ハロゲン基, カル
18のアルキル基, アルコキシ基で
CO-, -NH-,
基)である。A[⊕]は水素, ナトリウム
イオン又は脂肪族アンモニウムイオン

r, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,
フェニル基, ナフチル基であり、置換
しては、ニトロ基, ハロゲン基, カル
18のアルキル基, アルコキシ基で
CO-, -NH-,
基)である。A[⊕]は水素, ナトリウム
イオン又は脂肪族アンモニウムイオン



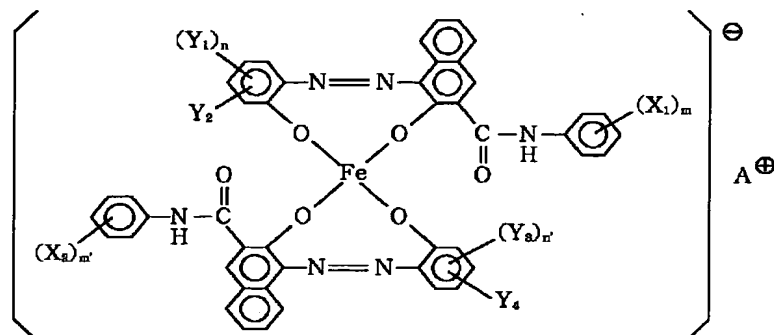
〔式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Alである。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基であり、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基である。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基) である。A[⊕] は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。〕

荷像現像用卜ナ一。

金属が鉄であることを特徴とする請求項 10 記載の静電 50 【請求項 12】 上記金属錯体型モノアゾ化合物が下記

一般式 (I I) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 1 記載の静電荷像現像用トナー。 *

一般式 (II)



[式中、 X_1, X_2 ; 水素原子, 低級アルキル基, 低級アルコキシ基, ニトロ基, ハロゲン原子

m, m' ; 1~3 の整数

Y_1, Y_2 ; 水素原子, $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル, アルケニル, スルホンアミド, メシル, スルホン酸, カルボキシエステル, ヒドロキシ, $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ, アセチルアミノ, ベンゾイル, アミノ基, ハロゲン原子

n, n' ; 1~3 の整数

Y_3, Y_4 ; 水素原子, ニトロ基

(上記の X_1 と X_2 , m と m' , Y_1 と Y_2 , n と n' , Y_3 と Y_4 は同一でも異なっても良い。)

A^{\oplus} ; アンモニウムイオン, アルカリ金属イオン, 水素イオンの混合よりなる。]

【請求項 1 3】 静電潜像担持体に対し間隔をおいて配置された現像剤担持体上に、トナーの層を形成し、該現像剤担持体に交流電界を印加しながら、該トナーにより静電潜像を現像する工程を有し、上記トナーが、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 4】 上記画像形成方法において、上記現像剤担持体が基体及び導電性被覆層を少なくとも有することを特徴とする請求項 1 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 5】 上記導電性被覆層が、少なくとも結着樹脂と、個数平均粒径が $0.3 \sim 3.0 \mu m$ で真密度が $3 g/cm^3$ 以下の導電性球状粒子を含むことを特徴とする請求項 1 4 記載の画像形成方法。

【請求項 1 6】 上記導電性球状粒子が炭素粒子であることを特徴とする請求項 1 5 記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法などにおいて用いられる静電荷像現像用トナーに関し、特に、形成された顕画像を記録材に加熱定着させる定着方式に供される静電荷像現像用トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第 2, 297, 691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び同 43-24748 号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。また、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナー粒子はクリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にも、コンピュータの出力用のプリンタ、ファクシミリなどにも使われ始めた。

【0004】例えば、プリンタ装置は LBP プリンタ又は LED プリンタが最近の市場の主流になっており、技術の方向として、従来、240、300 dpi であったものが 400、600、800、さらには 1200、2400 dpi とより高解像度になってきている。従って、現像方式もこれに伴ってより高精細が要求されてきている。また、コンピュータの高性能化に伴い、出力される画像はますます高精細で高画質なものが要求されており、さらに、パーソナルコンピュータの普及により、

30

40

50

より簡単にメンテナンスを行なうことができると同時に、より高い信頼性が厳しく追求されてきており、それに伴いプリンタに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければより優れた機械が構成できなくなってきた。

【0005】このためトナーの微粒子化が進んでおり、特開平1-112253号公報、同1-191156号公報、同2-284158号公報、同3-181952号公報、同4-162048号公報では特定の粒度分布の粒径の小さいトナーが提案されている。

【0006】しかしながら、これらのトナーを用いて印刷物を得た場合、特に約2mm四方以下の文字の印字は、顕微鏡などで拡大して観察した場合、文字ラインの周囲にトナー粒子の飛び散りが多く、文字ライン性に関してはいまだ満足できるものではない。

【0007】また、文字のシャープ性に関しては、トナーの重量平均粒径を6.0 μ m以下に小粒径化すると多少向上するが、トナーの流動性が著しく低下し、特にベタ黒画像の濃度低下が顕在化する。また、小粒径化に伴い、非画像部へのトナーの現像によるかぶり現象が発生する。

【0008】また、デジタルプリンタ及び高細密画像のコピーにおいて、トナーに要求される性能のうち最も重要なものに、定着性能がある。

【0009】定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラによる圧着加熱方式である。この加熱ローラによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうこともである。この方法は熱ローラの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。

【0010】しかしながら上記方法では、熱ローラ表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するために、トナー像の一部が定着ローラ表面に付着・転移し、次の被定着シートを汚すことがある（オフセット現象）。熱定着ローラ表面に対してトナーが付着しないようにすることは熱ローラ定着方式の必須条件の一つとされている。

【0011】また、最近、熱ローラに変わり、加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とからなる定着装置が実用化されており、熱効率的にも有利になっているが、トナー表面が熔融するためのオフセット現象はさらに生じやすくなり、これを防止することがより必要となっている。

【0012】一方、細密画像の潜像部分では、露光部と非露光部の境界において電気力線が集中し、見かけ上、

感光体の表面電位が上がる。特に、デジタルプリンタにおいては、潜像がオン・オフの2値の基本画素により構成されるため、露光部と非露光部との境界部における電気力線の集中が大きく、現像工程において基本画素により構成されたライン潜像に現像される単位面積あたりのトナー量が、通常のアナログ画像上のトナー量より多い。従ってこのような画像の定着においては、今まで以上に定着性、耐オフセット性の良好なトナーが要求されているのが現状である。

【0013】また、プリンタとしての使われ方は、同レベルの複写機の3～5倍のコピー量であり、同時に現像の高耐久性及び高画像安定性も要求されている。

【0014】このように、近年、プリンタに要求される性能はより高度になってきており、トナーによる定着性、高画質安定性などの改良は必要不可欠なものとなってきている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】これまで、トナー性能の改良のために多くの検討がなされている。

【0016】例えば、定着ローラ表面にトナーを付着させないために、ローラ表面をフッ素系樹脂等のトナーに対して離型性の優れた材料で形成すると共にその表面にさらにシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行なわれている。この方法は、トナーのオフセットを防止する点で極めて有効なものではあるが、オフセット防止用液体が加熱されることにより臭気を発生し、また、オフセット防止用液体を供給するための装置を必要とするため、複写装置の機構が複雑になると共に安定性の良い結果を得るために高い精度が要求されるので複写装置が高価なものになるという欠点がある。

【0017】特公昭58-58664号公報、同57-52574号公報等には低分子量ポリアルキレンを用いて加熱ローラへのオフセットによるトナー付着を防止するのに効果のあるトナー又は加熱ローラ定着方法が開示されているが、本発明者等の検討の結果、この方法では定着器下ローラ（以下加圧ローラ）の汚れは防止できず、また加熱ローラ定着器が小径で直径40mm以下及び/又は加熱ローラ定着器の線スピードが遅く、150mm/sec未満である場合には効果が小さく、やはりオフセット防止用液体の供給が必要である。

【0018】また、特開昭52-3304号公報、同52-3305号公報、同57-52574号公報、同61-138259号公報、同56-87051号公報、同63-188158号公報、同63-113558号公報等にトナー中にワックス類を含有する技術が開示されている。

【0019】また、低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーとして、例えば特公昭52-

3305号公報、特開昭58-215659号公報、同62-100775号公報、特開平4-124676号公報、同4-299357号公報、同4-362953号公報等の技術が開示されている。

【0020】しかしながら、上記ワックスにより、耐オフセット性は改良されるが、これらワックスはトナー中に均一に分散されにくく、遊離或いは偏在したワックスが繰り返し使用後に現像性などに悪影響を与え易い。特に、先に述べたように画像の高精細化のために、トナー粒径を細かなものとした時には遊離・偏在といった問題が多発・顕在化し易く、また、トナー表面へ露出するワックス量が増大し、定着特性・耐オフセット特性に対して一層影響を及ぼし易くなり、未だ改良の余地がある。

【0021】このように、トナーの性能改良は未だに不十分であり、多くの改良すべき点を有している。

【0022】本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を解決し、どのような環境下においても、かぶり・飛び散りのない高品位な画像を実現し、高い現像性を示す電子写真プロセスに高度に適用を可能とする静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0023】さらに本発明の目的は、定着性、耐オフセット性について高い性能を示す静電荷像現像用トナーを供給することにある。

【0024】さらに本発明の目的は、上記トナーを用い、現像剤担持体等の現像剤接触部材へのトナーの固着・融着を防止し、高度な耐久性を有する画像形成方法を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、少なくとも、結着樹脂、低分子量ワックス及び荷電制御剤を含むトナーであって、粒度分布が、重量平均粒径(D_w)を $X(\mu m)$ 、個数分布における粒径 $3.17\mu m$ 以下の個数%を $Y(\%)$ とした時、下記(1)及び

(2)式

$$-5X + 35 \leq Y \leq -2.5X + 180 \quad (1)$$

$$3.5 \leq X \leq 6.5 \quad (2)$$

を満足し、上記低分子量ワックスが、示差熱分析(DSC)で測定される吸熱ピークを2つ以上有し、且つ、吸熱量の最も大きいピークがその次に大きいピークよりも低温側にあることを特徴とする静電荷像現像用トナーであり、本発明の第2は、静電荷像担持体に対し間隔をおいて配置された現像剤担持体上に、トナーの層を形成し、該現像剤担持体に交流電界を印加しながら、該トナーにより静電潜像を現像する工程を有し、上記トナーが、本発明第1の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の静電荷像現像用トナーは、特定の吸熱ピークを有するワックスを含有し、特定の粒度分布を有することに特徴を有する。

【0027】本発明で用いられるワックスは、示差熱分析(DSC)で測定される吸熱ピークを2つ以上有し、吸熱量の最も大きいピークがその次に大きいピークよりも低温側にある。このようなワックスとしては、それぞれ異なる吸熱ピークを有する2種類以上のワックスを併用してもよいし、2つ以上のDSCピークを持つ混合物をワックスとして用いてもよい。

【0028】また、画像の高精細化のためにトナー粒径を小さくすると、トナー粒子が転写材の紙の繊維内に入り込み易くなってくため、定着時に圧力に頼ることが困難となる。加えて、高品位な画像を定着後も保持するためには、高圧による定着は望ましくない。

【0029】さらに、トナーを小粒径化することによってトナーの表面積が増加し、トナー表面に露出するワックス量が増大し、ワックス成分の定着性能に与える影響が大きくなる。また、ワックス成分の均一分散性や遊離性がトナーの帯電性能に大きく影響を与えることになってしまう。

【0030】本発明の如き、低温側と高温側に分離した吸熱ピークを持つワックスを用いることにより、低温側の吸熱量の大きいピークを持つ部分が定着時に先に融けて定着性を補助し、トナーの低温定着化を可能とし、さらにこれからすぐ後にサブピークである高温側の吸熱ピークの部分が融けて、充分な離型性を示し、耐オフセット性を向上させることが可能となる。

【0031】また、該ワックスがDSCで測定される吸熱ピークを2つ有することが好ましく、さらには、2つのピークが5~15℃の温度差を有することが好ましい。温度差が5℃未満では前述の効果を充分に得ることが難しく、また、15℃を超えると低温側成分が保存性に好ましくない影響を与えるか、もしくは、高温側成分が定着性を阻害するからである。また、2つの吸熱ピークがあまりにも温度差がある場合には、両成分のトナー中での分散性・遊離性が異なるため、本発明の如き小粒径のトナーでは不均一なワックス成分の分散の影響を受けてしまい、帯電性能への悪影響が出ることがある。

【0032】図1に本発明で好ましく用いられるワックス成分のDSCチャートを示した。このワックスは、2つのDSC吸熱ピークを有し、それらは低温側(99.4℃)の最大ピークと高温側(108℃)のサブピークを持っているものであり、2つのピークの温度差は8.6℃である。

【0033】ワックスの種類としては、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性体を含む。

【0034】本発明で好ましく用いられるワックスは、

下記一般式

R-Y

(R:炭化水素基、

Y:水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホン基を示す。)で表わされ、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)による重量平均分子量(Mw)が3000以下である化合物を含有するものである。

【0035】具体的な化合物例としては、

(A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n =約20~約300)

(B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$ (n =約20~約300)

(C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (n =約20~約200、 m =0~約100)

等を挙げることができる。上記化合物(B)、(C)は化合物(A)の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。上記化合物(A)から誘導される化合物であれば、上記例に示した以外のものでも使用できる。本発明においては、上記化合物を含有するワックスを用いることにより、低温での定着性及び高温での耐オフセット性を向上させることが可能である。

【0036】上記化合物の中でも特に、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n=約20~約300)が好ましい。

温度曲線:昇温I(20℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

降温I(180℃→10℃、降温速度10℃/min.)

昇温II(10℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

上記昇温IIで測定される吸熱ピーク温度を測定値とする。

【0040】本発明において、ワックスの分子量分布はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によって次の条件で測定される。

装置:GPC-150C(ウォーターズ社製)

カラム:GMH-HT(東ソー社製)の2連

温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min.

試料:濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

【0041】以上の条件で測定し、試料の分子量算出に当たっては単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量較正曲線を使用し、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式で換算することによって算出される。

【0042】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体;スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチ

*₂)、 CH_2OH ($n=20\sim300$)で表わされる高分子アルコールを主成分としたワックスは、その効果が高く好ましい。上記ワックスは滑り性がよく、特に耐オフセット性に優れている。また、トナーを小粒径化した時には、ワックスを均一分散させることがより重要となってくるが、上記ワックスは、トナーの結着樹脂成分との相互作用を持ち、さらに、ワックス自身の結晶性がそれほど高くないため、トナー中により均一に分散させることができる。

【0037】これらのワックスは、結着樹脂100重量部に対し、0.5重量部以上20重量部以下で用いられることが好ましい。

【0038】本発明において、DSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。

【0039】本発明においてトナー中のワックスの吸熱ピーク温度の測定は示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い、下記の条件にて測定した。

試料:5~20mg、好ましくは10mg

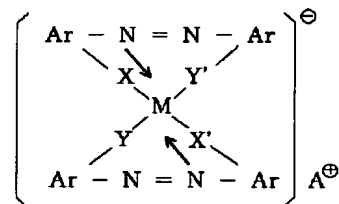
測定法:試料をアルミパンに入れ、リファレンスとしての空のアルミパンを用いる。

レン-α-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体;ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0043】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体;

例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組合せて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有*

一般式 (I)



〔式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Alである。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基であり、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基である。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基) である。A[⊕] は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。〕

【0046】

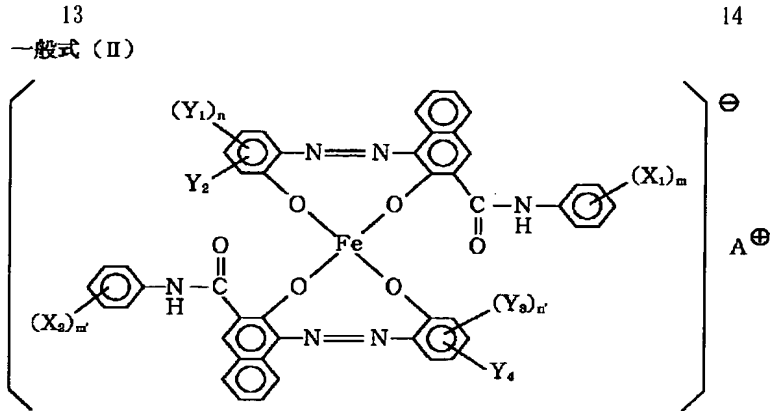
* する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0044】本発明の静電荷像現像用トナーは、荷電制御剤として、有機金属化合物を用いることが好ましく、特に気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である。このような金属錯体としては、帯電性の観点から、金属錯体型モノアゾ化合物が好ましく用いられる。金属錯体型モノアゾ化合物としては、特公昭41-20153号公報、同42-27596号公報、同44-6397号公報、同45-26478号公報などに記載されているモノアゾ染料の金属錯体などがある。特に分散性・帯電性の面などから、下記一般式 (I) で表わされる金属錯体型モノアゾ化合物であることが好ましく、中でも、中心金属が鉄である金属錯体型モノアゾ鉄錯体を用いることが好ましい。さらに好ましくは、下記一般式 (II) で表わされるモノアゾ鉄錯体を用いることである。

【0045】

【化3】

【化4】



〔式中、 X_1, X_2 ；水素原子，低級アルキル基，低級アルコキシ基，
ニトロ基，ハロゲン原子

m, m' ；1～3の整数

Y_1, Y_2 ；水素原子， $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル，アルケニル，スルホン
アミド，メシル，スルホン酸，カルボキシエステル，
ヒドロキシ， $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ，アセチルアミノ，
ベンゾイル，アミノ基，ハロゲン原子

n, n' ；1～3の整数

Y_3, Y_4 ；水素原子，ニトロ基

(上記の X_1 と X_2 ， m と m' ， Y_1 と Y_3 ， n と n' ， Y_2 と Y_4 は同一でも
異なっても良い。)

A^{\oplus} ；アンモニウムイオン，アルカリ金属イオン，水素イオンの
混合よりなる。]

【0047】上記金属錯体型モノアゾ化合物の含有量は、トナー結着樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部が好ましく、特に0.2～3重量部が好ましい。該金属錯体型モノアゾ化合物の含有量が多過ぎると、トナーの流動性が悪化し、かぶりを生じ易く、一方、少な過ぎると十分な帯電量が得られにくい。

【0048】本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性材料を含有した磁性トナーとして用いられることが好ましい。使用できる磁性材料としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素などの元素を含む金属酸化物などがある。これら磁性材料は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは1～20m²/g、特に2.5～12m²/g、さらにモース硬度が5～7の磁性粉が好ましい。磁性材料の形状としては、八面体、六面体、球状、針状、鱗片状などがあるが、八面体、六面体、球状等の異方性の少ないものが好ましい。等方性の形状を有するものは、本発明に用いる結着樹脂やワックスに対しても良好な分散を達成できるからである。上記磁性材料の平均粒径としては、0.05～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.1～0.6μm、さらには、0.1～0.4μmが好ましい。

【0049】上記磁性材料は、トナー結着樹脂100重量部に対し60～200重量部添加するのが好ましく、特に好ましくは70～150重量部である。60重量部

未満ではトナーの搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ、画像むらとなる傾向があり、さらに現像剤の帯電の過剰な上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向であった。また、200重量部を超える場合には現像剤の帯電が充分には得られなくなるために、画像濃度低下が生じ易くなる。

【0050】また、本発明のトナーには、環境安定性、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、無機微粉体又は疎水性無機微粉体が混合されていることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末又はそれらの疎水化合物が挙げられる。それらは、単独または併用して用いることが好ましい。

【0051】シリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化いわゆる乾式法により生成された乾式シリカ又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃²⁻等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0052】さらにシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理は、シリカ微粉体と反応

或いは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、或いはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイル等有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0053】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0054】有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度が30～1000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

【0055】シリコーンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。或いは、適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解或いは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。

【0056】本発明の静電荷像現像用トナーには、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0057】例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

【0058】例えば滑剤としては、テフロン、ステアリ

ン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。また研磨剤としては、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。流動性付与剤としては、酸化チタン、酸化アルミニウム等が挙げられ、中でも疎水性のものが好ましい。導電性付与剤としては、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等が挙げられる。またさらに、逆極性の白色微粒子及び黑色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0059】トナーと混合される樹脂微粒子や無機微粉体、疎水性無機微粉体などは、トナー100重量部に対して0.1～5重量部（好ましくは、0.1～3重量部）使用するのが好ましい。

【0060】本発明の静電荷像現像用トナーは、静電潜像担持体に対し間隔をおいて配置された現像剤担持体（現像スリーブ）上に、トナーの層を形成し、該現像剤担持体に交流電界を印加しながら、該トナーにより静電潜像を現像する工程を有する本発明の画像形成方法に好適に用いられる。

【0061】高精細化のためにトナー粒径を小さくした場合には、現像剤担持体の表面への凝集・付着が顕著となり現像剤担持体の表面を汚染し易くなり、また、均一な帯電制御も困難となってくる。

【0062】本発明の静電荷像現像用トナーを用いることにより、現像剤担持体の表面へのトナーの付着を防止することができ、また、安定した帯電性能を得ることができる。

【0063】本発明の画像形成方法に用いられる現像剤担持体は、現像剤担持体が基体及び導電性被覆層を少なくとも有していることが好ましい。

【0064】本発明における現像剤担持体表面の粗度は、中心線平均粗さ（Ra）で0.2～5.0 μ mであることが好ましい。該粗度が0.2 μ m未満では担持能力が低下し、現像濃度が低下するなど好ましくない。また、5.0 μ mを超える場合ではトナーコート層が厚くなり、飛散、不正現像が目立つようになり好ましくない。

【0065】また、本発明において上記被覆層は結着樹脂と、0.3～30 μ mの個数平均粒径で且つ真密度が3g/cm³以下の導電性球状粒子とを有していることが好ましい。該導電性球状粒子は、現像体担持体の被膜層が摩耗してきた場合でも、一様の表面粗度を保持するために添加するものである。該導電性球状粒子の真密度が3g/cm³を超えると導電性被覆層表面に均一な粗さを付与しにくくなり、トナーの均一な帯電、及び被覆層の強度が不十分となってしまう、好ましくない。望ましくは2.7g/cm³以下のものを用いる。また、個数平均粒径が0.3 μ m未満では被覆層の表面粗れの効果がなく、30 μ mを超える場合には被覆層より突出

し、その部分だけ不正現象が起り易く、いずれも好ましくない。

【0066】また、上記導電性球状粒子を構成する導電性物質としては、アセチレンブラック、オイルブラック等導電カーボン；鉄、鉛、スズ等金属粉；酸化スズ、酸化アンチモン等金属酸化物が挙げられる。好ましくは、炭素粒子を用いる。球状炭素粒子は長期にわたる耐久使用においても割れが少なく、高性能を持続的に発揮できるためである。

【0067】本発明における球状とは、粒子の長径／短径の比が1.0～1.5（好ましくは1.0～1.2）であることを指す。特に、真球の粒子が好ましい。

【0068】本発明にかかる現像剤担持体上の被覆層に用いる結着樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。一般的にトナーに対し正極性に摩擦帯電を付与する樹脂が結着樹脂として好ましく使用できる。

【0069】このうち、熱硬化性樹脂は製造面、耐久性の面より好ましい。また、トナーの帯電安定性より、フェノール樹脂が最も好ましく用いられる。フェノール樹脂にはフェノールとホルムアルデヒドから生成される純フェノール樹脂、エステルガムと純フェノール系樹脂を組合せた変性フェノール樹脂があり、いずれも使用できる。フェノール樹脂は熱硬化反応により密な三次元の架橋構造を形成するため、他の熱硬化性樹脂（ポリウレタン、ポリアミド等）に比べ非常に硬い塗膜を形成することができるため好ましく用いられる。

【0070】本発明に用いられる現像剤担持体の基体としては、金属及び合金化合物が好ましく使用することができる。さらに非金属材料も使用することができる。

【0071】但し、本発明の構成上、現像剤担持体を電極として用いているため、非金属材料、例えばプラスチック成形品を用いる場合には通電できる構成にしておく必要がある。例えば現像剤担持体表面に金属を蒸着により吸着させる、導電性を有する樹脂により構成するなどである。

【0072】本発明において用いられる現像剤担持体の基体としては、中心線平均粗さ（Ra）で表わされる表面粗度が1.5μm以下の範囲である円筒アルミが好ましく用いられる。

【0073】上記基体の表面粗度が1.5μmを超える場合は、表面粗さにより基体自身の歪みが発生し、良好な現像性が得られない。

【0074】本発明に用いる被覆層は上記結着樹脂が可溶な溶剤、例えばフェノール樹脂に対してはメタノール、プロピルアルコールの如きアルコール系溶媒に固形分として5～50重量%になるように被覆層の原料を加え、サンドミル、ボールミル、アトライター等攪拌機で顔料を分散し、被覆剤原液を得る。この被覆剤原液に対し溶媒を添加して製造方法に見合う固形分に調整し、塗

工液とする。この塗工液を現像剤担持体基体上に塗布し、指触乾燥させた後、加熱もしくは露光により被覆層を硬化させ、現像剤担持体を形成する。塗工方法としては、スプレー法、ディッピング法、ローラーコート法、バーコート法、静電塗装法が用いられる。

【0075】本発明における導電性球状粒子の添加量は、結着樹脂の重量を基準にして0.03～5重量%の範囲で特に好ましい結果を与える。0.03重量%未満では、導電性球状粒子の添加効果が小さく、5重量%を超える場合では現像特性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0076】本発明においては、トナーの帯電をより安定させるためにトナーに用いられる帯電制御剤を被覆層に添加してもよい。例えばニグロシン、4級アンモニウム塩、ホウ酸化合物、リン酸化合物が挙げられる。いずれの場合においても、本発明での0.3～30μmの粒径の導電性球状粒子を添加することにより安定した現像剤担持体表面を保持することができる。

【0077】本発明において、中心線平均粗さ（Ra）は、JIS表面粗さ（B0601）に基づいて表面粗さ測定器（サーフコーダSE-30H、（株）小坂研究所製）を用いて測定される。具体的には、中心線平均粗さ（Ra）は、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さt=2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線をy=f(x)で表わした時、次の式によって求められる値をマイクロメートル（μm）で表わしたものを言う。

【0078】

【数1】

$$Ra = \left(\frac{1}{t} \right) \int_0^t |f(x)| dx$$

【0079】本発明においては、現像剤担持体表面より現像剤の離型を促進するために、表面エネルギーの低い物質を添加しても良い。このような物質としては、例えばフッ素化合物、窒化ホウ素、グラファイト等が挙げられる。

【0080】本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー構成材料をボールミル等混合機により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、冷却固化後、粉碎及び厳密な分級を行なうことにより生成することができる。

【0081】本発明の静電荷像現像用トナーの粒度分布は、シャープな文字を形成し、且つかぶりを抑制した高画質な画像を得るために、下記条件を満たすものとなっている。即ち、重量平均粒径（D_w）をX（μm）、個数分布から求めた粒径3.17μm以下の個数%をY（%）とした時、下記（1）式及び（2）式

$$-5X + 35 \leq Y \leq -2.5X + 180 \quad (1)$$

$$3.5 \leq X \leq 6.5 \quad (2)$$

を満足するものである。

【0082】上記Yが $-25X+180$ を超えると、かぶりが増大する傾向になり、また $Y < -5X+35$ の場合には、文字輪郭のシャープ性が劣り、いずれも好ましくない。

$$-5X+35 \leq Y \leq -12.5X+98.75 \quad (3)$$

$$4.0 \leq X \leq 6.3$$

である。

【0084】また、本発明の静電荷像現像用トナーの微粉量に関しては、個数分布における粒径 $2.52\mu\text{m}$ 以下の個数%をX(%)とした時、下記(5)式

$$-7.5X+45 \leq Z \leq -12.0X+82 \quad (5)$$

を満足することが好ましい。

【0085】上記Zが $-7.5X+45$ より少ない場合は、ハーフトーン画像に対するトナー現像性が低下し、スリーブゴースト抑制効果が少なくなり、 $Z > -12.0X+82$ の場合には、かぶりや画像濃度の低下が生じ易くなり、いずれも好ましくない。

【0086】上記の如く、高画質化のためにトナー粒度分布を制御した場合、さらに厳密な帯電制御が必要とされるために、本発明の効果が顕著に現れる。

【0087】本発明の静電荷像現像用トナーの粒度分布の測定は、コールターカウンターT A - I I 或いはマルチサイザー（共にコールター社製）を用いる。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を用いる。例えばISO TONR - I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電界水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置によりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0088】次に、本発明にかかる体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（ D_w ：各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）、及び、個数分布から求めた個数基準の粒径 $3.17\mu\text{m}$ 以下、及び、 $2.52\mu\text{m}$ 以下のそれぞれの割合を求めた。

【0089】本発明の静電荷像現像用トナーは、下記の式で定義されるタップ時の空隙率が、0.45~0.70の範囲内であることが好ましい。

$$\text{空隙率} = (\text{真密度} - \text{タップ密度}) / \text{真密度}$$

【0091】トナーは主に現像剤担持体とトナー規制ブレードとの間でパッキングされた状態で摩擦帯電する。そのためトナーのパッキング状態の程度はそのトナーの帯電に大きく影響する。パッキング状態の指標の一つであるタップ時の空隙率が0.45~0.70であるということは、トナーのパッキングの状態が、従来に比べて空隙の多い状態でトナーが摩擦帯電されることになる。

* くない。また、 $X < 3.5$ の場合には画像濃度が低下し、 $X > 6.5$ の場合には文字輪郭のシャープ性が劣り、いずれも好ましくない。

【0083】好ましくは、それぞれ、

$$(4)$$

この空隙の多い状態が、現像剤担持体上でトナーが動き易く、各粒径のトナーの帯電機会を均一にするので微粉層の形成を抑制するようなトナーの特異な帯電を促進し、スリーブゴーストの抑制及び高画質濃度の両立をより良好なものにすると考えられる。

【0092】従って、本発明のトナーは、前述の特定の粒度分布を有することにより、粒径差に基づくトナー粒子の帯電量のばらつきを抑制することのできる効果と、さらに、特定のタップ時の空隙率を有することにより、各トナー粒子の帯電機会の均一性に基づく各トナー粒子の帯電量のばらつきを抑制することのできる効果の組合せにより、トナーに特異な帯電特性が得られ、スリーブゴーストが顕著に抑制されるものと考えられる。

【0093】このようなタップ時の空隙率を有するトナーとした場合、さらに高度なトナーの帯電能の制御が必要となり、本発明の如きトナーが有効に作用することになるのである。

【0094】上記タップ時の空隙率は0.45未満の場合には、スリーブゴーストの抑制及び高画像濃度の両立ができなくなり、0.70を超える場合には、現像剤担持体上のトナーコート層が不均一な状態になり、画像の均一性が低下するため、いずれも好ましくない。

【0095】本発明において、上記トナーの真密度は以下のようにして測定する。

【0096】トナー1gを赤外分光測定用錠剤成形器に入れ、約1.96MPa（200kgf/cm²）の圧力で1分間加圧し成形する。このサンプルの体積及び重量を測定し真密度を求める。

【0097】本発明において、トナーのタップ密度の測定はホソカワミクロン（株）製のパウダーテスターを用い、該パウダーテスターに付属している容器を使用して、該パウダーテスターの取り扱い説明書の手順に従って測定した値を言う。

【0098】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

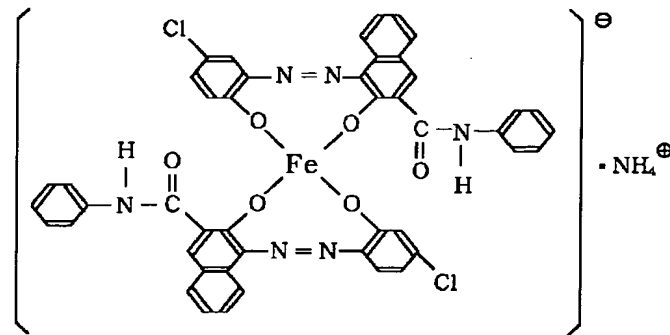
【0099】（トナー製造例）

【トナー製造例1】トナーの原材料として、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体（分子量85万、及び、14500に2つのピークを有する。ガラス転移点温度65℃）を100重量部、球形磁性酸化鉄100重量部、下記式で示される金属錯体型モノアゾ化合物2重量部、及び、後述する低分子量ワックス6重量部を用いた。

【0100】

【化5】

金属錯体型モノアゾ化合物



【0101】低分子量ワックスは図1に示されるDSC吸熱ピークを持つ。即ち、99.4℃及び108℃にそれぞれ吸熱ピークを有し、99.4℃のピークがメインピークである高級アルコール系ワックス(Mw=780)である。

【0102】これらを予め均一に混合し、これを130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、さらに20 ジェットミルで微粉碎後、得られた粉碎物を風力分級し、重量平均粒径(D₄)が5.7μm、粒径3.17μm以下の個数%が12.8%、粒径2.52μm以下の個数%が3.9%の分級粉を得た。

【0103】これらの分級粉100重量部に対して、1.45重量部の疎水性シリカ微粉体を乾式混合して、トナー(T1)を得た。このトナーの空隙率は0.49であった。

【0104】【トナー製造例2】低分子量ワックスとして、CH₃(CH₂)₄₆OHの高級アルコール(DSC 30 吸熱ピーク:99℃)を5重量部及び極性基を有しないポリエチレン(DSC吸熱ピーク:109℃、Mw=1000)を1重量部併用した以外は、トナー製造例1と同様にして、トナー(T2)を得た。このトナーの空隙*

*率は0.51であった。

【0105】【トナー製造例3】低分子量ワックスとして、低密度ポリエチレン系ワックス(DSC吸熱ピーク:100℃(メインピーク)及び115℃(サブピーク)、Mw=1400)を6重量部用いた以外は、トナー製造例1と同様にして、トナー(T3)を得た。このトナーの空隙率は0.46であった。

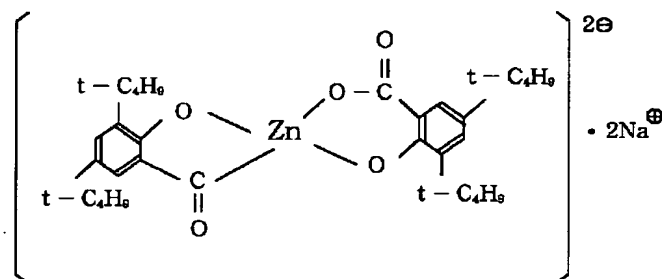
【0106】【トナー製造例4】低分子量ワックスとして、直鎖ポリエチレン(DSC吸熱ピーク:85℃、Mw=550)を4重量部及びポリプロピレンワックス(DSC吸熱ピーク:135℃、Mw=3000)を2重量部併用した以外は、トナー製造例1と同様にしてトナー(T4)を得た。このトナーの空隙率は0.50であった。

【0107】【トナー製造例5】金属錯体型モノアゾ化合物に換えて、下記化学式で示されるサリチル酸亜鉛錯体型化合物を1重量部とした以外は、トナー製造例1と同様にしてトナー(T5)を得た。このトナーの空隙率は0.45であった。

【0108】

【化6】

サリチル酸亜鉛錯体型化合物



【0109】【トナー製造例6】低分子量ワックスとして、直鎖ポリエチレン(DSC吸熱ピーク:75℃、Mw=500)を7重量部用いた以外は、トナー製造例1と同様にして、トナー(T6)を得た。このトナーの空隙率は0.51であった。

【0110】【トナー製造例7】低分子量ワックスとし 50

て、ポリプロピレン(DSC吸熱ピーク:150℃、Mw=6000)を3重量部用いた以外は、トナー製造例1と同様にして、トナー(T7)を得た。このトナーの空隙率は0.49であった。

【0111】【トナー製造例8】低分子量ワックスを含まない以外はトナー製造例1と同様にして、トナー(T

8)を得た。このトナーの空隙率は0.55であった。* * 【0112】(現像剤担持体製造例)

〔現像剤担持体製造例1〕

グラファイト(昭和電工社製、UFG-10)	100重量部
黒鉛化度100%、長軸径5 μ m、 厚さ0.5 μ m以下)	
レゾール型フェノール樹脂	200重量部
球形炭素粒子(平均粒径0.5 μ m、 真密度1.51g/cm ³)	15重量部

【0113】上記被覆層原料の混合物25重量部をブチルアルコール75重量部に加え、混合した後、直径200 μ mのボールがメディア粒子として入っているボールミルにて10時間分散した。その後、64メッシュの篩を用い、ボールを分離し、被覆剤原液(固形分25重量%)を得た。

【0114】この被覆剤原液にブチルアルコール25重量部を加え、塗工液とした(固形分20重量%)。この塗工液をディッピング法により、直径14mmのアルミニウム担持体基体(アルミシリンダー、Ra=0.6 μ m)上に10 μ m厚の被覆層を形成し、次いで熱風乾燥炉により150℃/30分間加熱し硬化させ現像剤担持体(S1)を調整した。得られた現像剤担持体(S1)のRaは1.2であった。

【0115】〔現像剤担持体製造例2〕直径14mmのアルミニウム担持体基体(アルミシリンダー、Ra=0.6 μ m)に(株)不二製作所製ブラスト加工工機を用い、アランダム#400の砥粒にてブラスト処理を行ない、ブラスト処理により摩砕された微粉を除去するために、アルコール洗浄を行ない、現像剤担持体(S2)を得た。得られた現像剤担持体のRaは1.7であった。

【0116】(評価)上記のようにして得られたトナー及び現像剤担持体を用いて評価を行なった。その組合せを表1に示した。評価方法は下記の要領で行なった。

【0117】〔プリントアウト試験〕高温高湿(32.5℃・80%RH)、低温低湿(10℃・15%RH)の各々の環境下で、市販のレーザービームプリンタLB P-450〔(株)キヤノン製〕を以下の構成に改造し、下記条件でプリントアウト試験を行なった。トナー切れに際しては、カートリッジ上部のトナー容器部分に切り込みを設け、そこからトナーを補給することによってプリントアウト試験を続けた。

【0118】一次帯電を-600Vとして静電潜像を形成し、感光ドラムと製造例で示した現像剤担持体(磁石内包)上の現像剤層を非接触に間隙(270 μ m)を設定し、交流バイアス($f=2400$ Hz; $V_{pp}=1400$ V)及び直流バイアス($V_{dc}=-500$ V)として現像ドラムに印加した。

【0119】プリントアウトの速度は、16枚(A4)/1分となるように改造した。

【0120】また、定着ユニットを図2に示すフィルム

式加熱定着装置に改造した。図中の加熱体11の検温素子14の表面温度は180℃、加熱体11-加圧ローラー18間の総圧は、10kgf、加圧ローラー18と定着フィルム15のニップは7mmに設定した。定着フィルム15は転写材との接触面にPTFEに導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ65 μ mのポリイミドフィルムを使用した。

【0121】得られた画像を下記の項目について評価した。

【0122】①画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に10000枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0123】②かぶり

リフレクトメーター〔東京電色(株)製〕により測定した転写紙の白色度と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度との比較からかぶりを算出した。

【0124】③定着性

定着性は、50g/cm²の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。

【0125】

◎(優):5%未満

○(良):5%以上10%未満

△(可):10%以上20%未満

×(不可):20%以上

【0126】④耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、画像上の汚れの程度により評価した。

【0127】

◎:非常に良好(未発生)

○:良好(ほとんど発生せず)

△:実用可

×:実用不可

【0128】⑤現像剤担持体へのトナー融着の程度

高温高湿(32.5℃・80%RH)の環境下で10000枚を画出した後に、現像剤担持体を目視で観察し、現像剤担持体へのトナー融着の程度により評価した。

【0129】

◎：非常に良好（未発生）

○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可

×：実用不可

【0130】 [トナー保存性試験]

⑥トナー保存性

トナー10gを50mlのポリカップに入れ、50℃の
恒温槽に3日間安置し、その時のトナーのブロッキング*

* 程度を評価した。

【0131】

○：変わらない

△：わずかに固化しているが、実用可

×：ブロッキングしている。

【0132】以下の評価結果を表1にまとめて記した。

【0133】

【表1】

	トナー	現像剤担持体	画像濃度				低温低湿 カブリ	定着性	耐オフセ ット性	現像剤担持体の 汚れの程度	保存性
			高温高湿		低温低湿						
			初期	耐久終期	初期	耐久終期					
実施例 1	T 1	S 1	1.43	1.43	1.49	1.47	1.7	◎	◎	◎	○
実施例 2	T 2	S 1	1.43	1.41	1.48	1.43	2.1	◎	◎	○	○
実施例 3	T 2	S 2	1.40	1.38	1.45	1.39	2.8	◎	◎	△	○
実施例 4	T 3	S 1	1.42	1.35	1.43	1.38	2.4	△	○	○	○
実施例 5	T 4	S 1	1.40	1.36	1.41	1.36	2.5	△	△	△	△
実施例 6	T 5	S 1	1.39	1.33	1.44	1.39	2.9	◎	◎	○	○
比較例 1	T 6	S 1	1.33	1.10	1.35	1.11	3.6	○	×	×	×
比較例 2	T 7	S 2	1.10	0.90	1.20	0.88	5.1	×	○	△	○
比較例 3	T 8	S 1	1.40	耐久中止 **	1.41	耐久中止 **	3.5	×	×	×	○

*1：オフセットが激しく発生したため、耐久を途中で中止した。

【0134】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明のトナーは、現像剤担持体へのトナー融着、固着がなく、耐久性が高く、該トナーを用いた本発明の画像形成方法においては、定着性、耐オフセット性、及び帯電安定性を満足し、どのような環境下においても、かぶりや飛び散りのない高品位な画像を実現し、高い現像性を示す電子写真プロセスに高度に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の静電荷現像用トナーに好適に用いられるワックスの昇温時のDSC曲線の吸熱ピークを示す図である。

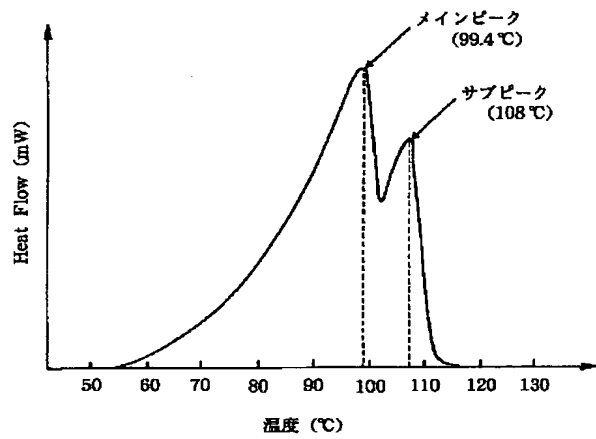
【図2】本発明の画像形成方法を実施する一例の定着装※

※ 置の構造図である。

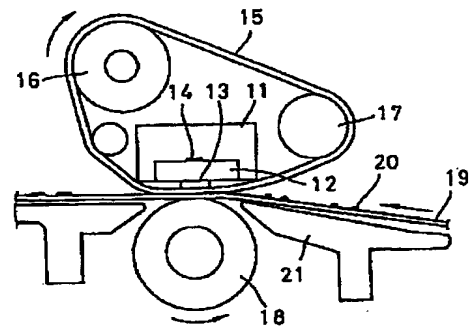
【符号の説明】

- 11 低熱容量線状加熱体
- 12 アルミナ基板
- 13 抵抗材料
- 14 検温素子
- 15 定着フィルム
- 16 駆動ローラー
- 17 従動ローラー
- 18 加圧ローラー
- 19 転写材
- 20 未定着現像剤
- 21 入口ガイド

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 鈴木 俊次
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 小川 吉寛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内